

Bibliographic Fields

Document Identity

(19)【発行国】

日本国特許庁 (JP)

(12)【公報種別】

公開特許公報 (A)

(11)【公開番号】

特開平7-310010

(43)【公開日】

平成7年(1995)11月28日

Public Availability

(43)【公開日】

平成7年(1995)11月28日

Technical

(54)【発明の名称】

熱可塑性樹脂組成物およびそれからなるフィルム

(51)【国際特許分類第6版】

C08L 75/06 NGG

C08J 5/18 CFF

C08L 53/02 LLZ

【請求項の数】

2

【出願形態】

FD

【全頁数】

8

Filing

【審査請求】

未請求

(21)【出願番号】

特願平6-125682

(22)【出願日】

平成6年(1994)5月16日

(19) [Publication Office]

Japan Patent Office (JP)

(12) [Kind of Document]

Unexamined Patent Publication (A)

(11) [Publication Number of Unexamined Application]

Japan Unexamined Patent Publication Hei 7 - 31 0010

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

1995 (1995) November 28 days

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

1995 (1995) November 28 days

(54) [Title of Invention]

THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION AND FILM WHICH THEN BECOMES

(51) [International Patent Classification, 6th Edition]

C08L 75/06 NGG

C08J 5/18 CFF

C08L 53/02 LLZ

[Number of Claims]

2

[Form of Application]

FD

[Number of Pages in Document]

8

[Request for Examination]

Unrequested

(21) [Application Number]

Japan Patent Application Hei 6 - 125682

(22) [Application Date]

1994 (1994) May 16 days

Parties

Applicants

(71)【出願人】

【識別番号】

000001085

【氏名又は名称】

株式会社クラレ

【住所又は居所】

岡山県倉敷市酒津1621番地

(71) [Applicant]

[Identification Number]

000001085

[Name]

KURARAY CO. LTD. (DB 69-053-6750)

[Address]

Okayama Prefecture Kurashiki city Sakadzu 162 1

Inventors

(72)【発明者】

【氏名】

尾下 竜也

【住所又は居所】

岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内

(72) [Inventor]

[Name]

Oshita Tatsuya

[Address]

Inside of Okayama Prefecture Kurashiki city Sakadzu 162 1
Kuraray Co. Ltd. (DB 69-053-6750)

(72)【発明者】

【氏名】

金田 俊二

【住所又は居所】

岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内

(72) [Inventor]

[Name]

Kaneda Shunji

[Address]

Inside of Okayama Prefecture Kurashiki city Sakadzu 162 1
Kuraray Co. Ltd. (DB 69-053-6750)

(72)【発明者】

【氏名】

平井 広治

【住所又は居所】

岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内

(72) [Inventor]

[Name]

Hirai Hiroharu

[Address]

Inside of Okayama Prefecture Kurashiki city Sakadzu 162 1
Kuraray Co. Ltd. (DB 69-053-6750)

Abstract

(57)【要約】

【目的】

優れた弾性回復性、強伸度、耐熱性および柔軟性を有し、製膜安定性にも優れた熱可塑性ポリウレタン系樹脂組成物を提供する。

【構成】

(A)特定の熱可塑性ポリウレタンおよび(B)特定の芳香族ビニル化合物-共役ジエンブロック共

(57) [Abstract]

[Objective]

It possesses elastic recovery, tenacity, heat resistance and flexibility which are superior, it offers the thermoplastic polyurethane resin composition which is superior even in film manufacture stability.

[Constitution]

(A) Specific thermoplastic polyurethane and (B) it is a thermoplastic resin composition [(A) / weight ratio=40/60 or

重合体からなる熱可塑性樹脂組成物[(A)/(B)の重量比=40/60以上]である。

(A)は3-メチル-1,5-ペンタンジオール成分をジオール成分として含有する数平均分子量3000~8000のポリエステルジオール、有機ジイソシアネートおよび鎖伸長剤とを反応させて得られたポリウレタンである。

(B)は、芳香族ビニル成分含有率が5~50重量%、MFR(200 deg C, 5kg)が30以下の芳香族ビニル化合物-共役ジエンブロック共重合体である。

Claims

【特許請求の範囲】

【請求項1】

熱可塑性ポリウレタンおよび芳香族ビニル化合物-共役ジエンブロック共重合体からなる熱可塑性樹脂組成物において、熱可塑性ポリウレタン/芳香族ビニル化合物-共役ジエンブロック共重合体の重量比が40/60以上であり、該熱可塑性ポリウレタンが、3-メチル-1,5-ペンタンジオール成分をジオール成分として含有する数平均分子量3000~8000のポリエステルジオール、有機ジイソシアネートおよび鎖伸長剤を反応させて得られるポリウレタンであって、かつ該芳香族ビニル化合物-共役ジエンブロック共重合体が、芳香族ビニル化合物成分含有率5~50重量%、メルトフローレート(200 deg C, 5kg)30以下の芳香族ビニル化合物-共役ジエンブロック共重合体であることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物。

【請求項2】

請求項1記載の熱可塑性樹脂組成物からなるフィルム。

Specification

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は特定の熱可塑性ポリウレタンと特定の芳香族ビニル化合物-共役ジエンブロック共重合体からなる熱可塑性樹脂組成物および該樹脂組成物からなるフィルムに関する。

本発明の熱可塑性樹脂組成物は弾性回復性、強伸度、耐熱性、柔軟性および製膜性に優れる。

本発明のフィルムは、該樹脂組成物の長所を効

greater of (B)) which of the specific consists aromatic vinyl compound-conjugated diene block copolymer.

(A) 3-methyl-1,5-pentanediol component is polyester diol, organic diisocyanate of number-average molecular weight 3000~8000 which it contains as the diol component and polyurethane which reacting, acquires chain extender.

As for (B), aromatic vinyl ingredient content 5 - 50 weight%, MFR (200 deg C, 5 kg) is aromatic vinyl compound-conjugated diene block copolymer of 30 or below.

[Claim(s)]

[Claim 1]

weight ratio of thermoplastic polyurethane/aromatic vinyl compound-conjugated diene block copolymer being 40/60 or greater in thermoplastic resin composition which consists of thermoplastic polyurethane and aromatic vinyl compound-conjugated diene block copolymer, said thermoplastic polyurethane, 3-methyl-1,5-pentanediol component the polyester diol, organic diisocyanate and chain extender of number-average molecular weight 3000~8000 which it contains as diol component reacting, with polyurethane which is acquired, at same time the said aromatic vinyl compound-conjugated diene block copolymer, aromatic vinyl compound ingredient content 5~50 weight%, melt flow rate (200 deg C, 5 kg) is aromatic vinyl compound-conjugated diene block copolymer of 30 or below and thermoplastic resin composition which densely is made feature.

[Claim 2]

film, which consists of thermoplastic resin composition which is stated in Claim 1

[Description of the Invention]

[0001]

[Field of Industrial Application]

this invention regards specific thermoplastic polyurethane and thermoplastic resin composition which consists of specific aromatic vinyl compound-conjugated diene block copolymer and film which consists of the said resin composition.

thermoplastic resin composition of this invention is superior in elastic recovery, tenacity, heat resistance, flexibility and the film manufacturability.

film of this invention shows feature of said resin composition

果的に発揮し、伸縮性フィルムとして有用である。

[0002]

【従来の技術】

熱可塑性ポリウレタンは、弾性回復性、強伸度、柔軟性等において優れた性能を有する反面、比較的高価な樹脂である。

一方、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン/酢酸ビニルコポリマー、エチレン/アクリル酸メチルコポリマー等のポリオレフィン系樹脂や、ポリスチレン等の芳香族ビニル化合物系樹脂は熱可塑性ポリウレタンに比較して安価である。

そこで、熱可塑性ポリウレタンの優れた性質を保持した熱可塑性樹脂素材を安価に取得する目的で、熱可塑性ポリウレタンにポリオレフィン系樹脂や芳香族ビニル化合物系樹脂をブレンドすることが試みられている。

しかしながら、熱可塑性ポリウレタンとポリオレフィン系樹脂や芳香族ビニル化合物系樹脂とは非相溶性であり、両者を単純にブレンドした場合、分散状態が良くない。

そのためか、熱可塑性ポリウレタンとポリオレフィン系樹脂や芳香族ビニル化合物系樹脂との樹脂組成物をフィルム成形に供した場合には、製膜安定性が低く、薄膜化が困難であるという問題がある。

この薄膜化の困難性は、熱可塑性ポリウレタンが柔軟な場合に特に顕著となる。

また、熱可塑性ポリウレタンとポリオレフィン系樹脂や芳香族ビニル化合物系樹脂との樹脂組成物から得られたフィルムにおいても、弾性回復性、強伸度、耐熱性、柔軟性等の性能が不十分になる問題がある。

[0003]

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的の一つは、熱可塑性ポリウレタンと他の熱可塑性樹脂からなり、該熱可塑性ポリウレタンが有する優れた弾性回復性、耐熱性および強伸度を保持し、かつ製膜安定性が高く、薄膜化が可能な熱可塑性樹脂組成物を提供することにある。

また、本発明の他の目的は、熱可塑性ポリウレタンと他の熱可塑性樹脂からなり、弾性回復性、耐熱性、強伸度および柔軟性に優れたフィルムを提供することにある。

in effective, it is useful as stretchability film.

[0002]

[Prior Art]

thermoplastic polyurethane while it possesses performance which is superior in elastic recovery, tenacity, flexibility etc, is expensive resin relatively.

On one hand, polyethylene, polypropylene, ethylene/vinyl acetate copolymer, ethylene/methyl acrylate copolymer or other polyolefin resin and polystyrene or other aromatic vinyl compound resin are inexpensive by comparison with thermoplastic polyurethane.

Then, with objective which acquires thermoplastic resin material which keeps property where thermoplastic polyurethane is superior in inexpensive, polyolefin resin and aromatic vinyl compound resin it blends in thermoplastic polyurethane, it is tried densely.

But, when thermoplastic polyurethane and polyolefin resin and aromatic vinyl compound resin with immiscibility, both it blended to simple, dispersed form is not good.

Because of that, when of thermoplastic polyurethane and resin composition of polyolefin resin and the aromatic vinyl compound resin is offered to film molding, there is a problem that film manufacture stability is low, making thin film difficult.

difficulty of this making thin film, thermoplastic polyurethane in case of flexible especially becomes remarkable.

In addition, regarding film which is acquired of thermoplastic polyurethane and from resin composition of polyolefin resin and aromatic vinyl compound resin, there is a problem where elastic recovery, tenacity, heat resistance, flexibility or other performance becomes insufficient.

[0003]

[Problems to be Solved by the Invention]

one of objective of this invention, it consists of thermoplastic polyurethane and the other thermoplastic resin, elastic recovery, heat resistance and tenacity where said thermoplastic polyurethane has and is superior are kept, at same time film manufacture stability is high, it is to offer thermoplastic resin composition where making thin film is possible.

In addition, it is to offer film where other objective of the this invention consists of thermoplastic polyurethane and other thermoplastic resin, is superior in the elastic recovery, heat resistance, tenacity and flexibility.

[0004]

[課題を解決するための手段]

本発明によれば、上記目的の一つは、熱可塑性ポリウレタンおよび芳香族ビニル化合物-共役ジエンブロック共重合体からなる熱可塑性樹脂組成物において、熱可塑性ポリウレタン/芳香族ビニル化合物-共役ジエンブロック共重合体の重量比が 40/60 以上であり、該熱可塑性ポリウレタンが、3-メチル-1,5-ペンタンジオール成分をジオール成分として含有する数平均分子量 3000~8000 のポリエステルジオール、有機ジイソシアネートおよび鎖伸長剤を反応させて得られるポリウレタンであって、かつ該芳香族ビニル化合物-共役ジエンブロック共重合体が、芳香族ビニル化合物成分含有率 5~50 重量%、メルトフローレート(200 deg C, 5kg)30 以下の芳香族ビニル化合物-共役ジエンブロック共重合体であることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物を提供することにより達成される。

また本発明によれば、上記の他の目的は、上記熱可塑性樹脂組成物からなるフィルムを提供することにより達成される。

[0005]

熱可塑性ポリウレタンは一般に、高分子ジオール、有機ジイソシアネートおよび鎖伸長剤を反応させて得られるが、本発明においては、高分子ジオールとして、3-メチル-1,5-ペンタンジオール成分 $[-O-(CH_2)_2-CH(CH_3)-(CH_2)_2-O-]$ をジオール成分として含有する数平均分子量 3000~8000 のポリエステルジオールを使用することが重要である。

[0006]

本発明で用いるポリエステルジオールは、ジオール成分の少なくとも一部として 3-メチル-1,5-ペンタンジオール成分を有する。

ジオール成分として 3-メチル-1,5-ペンタンジオール成分を有しないポリエステルジオールを使用する場合には、得られる熱可塑性ポリウレタンを上記芳香族ビニル化合物-共役ジエンブロック共重合体と混合し樹脂組成物を形成させても、得られる樹脂組成物は芳香族ビニル化合物-共役ジエンブロック共重合体の分散粒子径が大きいためか、弾性回復性および強度が不十分となり、また柔軟性においても劣り、好ましくない。

一般に、ジオール成分中の 3-メチル-1,5-ペンタンジオール成分の割合が高いほど、得られる樹脂組成物における弾性回復性、強度および柔

[0004]

[Means to Solve the Problems]

According to this invention, as for one of above-mentioned objective, weight ratio of thermoplastic polyurethane/aromatic vinyl compound-conjugated diene block copolymer being 40/60 or greater in thermoplastic resin composition which consists of thermoplastic polyurethane and aromatic vinyl compound-conjugated diene block copolymer, said thermoplastic polyurethane, 3-methyl-1,5-pentanediol component the polyester diol, organic diisocyanate and chain extender of number-average molecular weight 3000~8000 which it contains as diol component reacting, with polyurethane which is acquired, at same time the said aromatic vinyl compound-conjugated diene block copolymer, aromatic vinyl compound ingredient content 5~50 weight%, melt flow rate (200 deg C, 5 kg) it is a aromatic vinyl compound-conjugated diene block copolymer of 30 or below and it is achieved by offering thermoplastic resin composition which densely is made feature.

In addition according to this invention, above-mentioned other objective is achieved by offering film which consists of above-mentioned thermoplastic resin composition.

[0005]

thermoplastic polyurethane generally, reacting, is acquired polymer diol, organic diisocyanate and chain extender, but regarding to this invention, 3-methyl-1,5-pentanediol component you use polyester diol of number-average molecular weight 3000~8000 which contains $[-O-(CH_2)_2-CH(CH_3)-(CH_2)_2-O-]$ as diol component it is important densely as the polymer diol.

[0006]

3-methyl-1,5-pentanediol component it possesses polyester diol which is used with this invention, the diol component as part at least.

When polyester diol which it does not possess 3-methyl-1,5-pentanediol component is used, thermoplastic polyurethane which is acquired is mixed with above-mentioned aromatic vinyl compound-conjugated diene block copolymer as diol component and resin composition is formed, as for resin composition which is acquired dispersed particle diameter of aromatic vinyl compound-conjugated diene block copolymer is large because, elastic recovery and intensity become the insufficient, decoy, are not desirable in addition regarding flexibility.

Generally, extent whose 3-methyl-1,5-pentanediol component ratio in diol component is high, because there is a tendency where elastic recovery, intensity and flexibility in

軟性が良好となる傾向があるので、ジオール成分の20モル%以上が3-メチル-1,5-ペンタンジオール成分であることが好ましく、40モル%以上が3-メチル-1,5-ペンタンジオール成分であることがより好ましい。

上記のように、本発明におけるポリエステルジオール中のジオール成分は、3-メチル-1,5-ペンタンジオール成分と他のジオール成分とから構成されていてもよい。

3-メチル-1,5-ペンタンジオール成分と共に含有されるジオール成分としては、例えば、エチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,2-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサンジオール、2-メチル-1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール等の飽和脂肪族ジオールから誘導されるジオール成分が挙げられ、これらのジオール成分は2種類以上が含有されていてもよい。

さらに、本発明におけるポリエステルジオールには、得られる熱可塑性樹脂組成物の柔軟性を低下させない範囲内で、3官能以上のポリオール成分が共存していてもよい。

3官能以上のポリオール成分の含有量は、全ジオール成分に対して5モル%以下が好ましい。

[0007]

また、ポリエステルジオールをジオール成分とともに構成するジカルボン酸成分としては、例えば、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸、2-メチルコハク酸、2-メチルアジピン酸、3-メチルアジピン酸、3-メチルペンタン二酸、2-メチルオクタン二酸などのジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体(例:エステル化物)から誘導されるジカルボン酸成分が挙げられる。

[0008]

本発明で使用されるポリエステルジオールの数平均分子量は、3000-8000である。

数平均分子量が3000未満のとき、得られる樹脂組成物は弾性回復性、耐熱性、耐寒性、強伸度などの性能が劣ったものとなる。

またこのとき、熱可塑性ポリウレタンの硬度が低くなる場合(例えば、JIS A 硬度において65~70程度またはそれ以下となる場合)には、得られる樹脂組成物の薄膜化も困難となる。

一方、数平均分子量が8000を越えるとき、得ら

resin composition which is acquired become satisfactory, 20 mole % or more of diol component are 3-methyl-1,5-pentanediol component, it is desirable densely, 40 mole % or more are 3-methyl-1,5-pentanediol component, it is more desirable densely.

As description above, diol component in polyester diol in this invention may be constituted 3-methyl-1,5-pentanediol component and from other diol component.

You can list diol component which is induced from for example ethyleneglycol, 1,3-propanediol, 1,2-propanediol, 1,4-butanediol, neopentyl glycol, 1,6-hexanediol, 2-methyl-1,8-octanediol, 1,9-nonanediol or other saturated aliphatic diol with 3-methyl-1,5-pentanediol component as diol component which can be contained, these diol component may be contained 2 kinds or more.

Furthermore, flexibility of thermoplastic resin composition which is acquired inside range which does not decrease, polyol component of trifunctional or greater to polyester diol in this invention, has been allowed to have coexisted.

As for content of polyol component of trifunctional or greater, 5 mole % or less are desirable vis-a-vis total diol component.

[0007]

In addition, for example glutaric acid, adipic acid, pimelic acid, suberic acid, azelaic acid, sebacic acid, decanedicarboxylic acid, 2-methylsuccinic acid, 2-methyl adipic acid, 3-methyl adipic acid, 3-methylpentane two acid, 2-methyl octane diacid or other dicarboxylic acid or you can list dicarboxylic acid component which is induced from ester-forming derivative (Example: esterified compound) as dicarboxylic acid component which with diol component forms polyester diol.

[0008]

number-average molecular weight of polyester diol which is used with this invention is 3000 - 8000.

When number-average molecular weight is under 3000, resin composition which is acquired becomes something where elastic recovery, heat resistance, cold resistance, tenacity or other performance is inferior.

In addition when this time, hardness of thermoplastic polyurethane becomes low, also making thin film of resin composition which is acquired becomes difficult in (When 65 - 70 extent ago or less than that, in for example JIS A hardness).

On one hand, when number-average molecular weight

れる熱可塑性樹脂組成物の押出成形時に熔融粘度が上昇する傾向が生じるなど、成形性が不十分となるため、好ましくない。

【0009】

本発明で使用するポリエステルジオールの製造法は特に限定されない。

したがって、ポリエステルジオールは、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等のポリエステルの製造において用いられる公知の方法と同様の方法、すなわちエステル交換または直接エステル化とそれに続く熔融重縮合反応で製造することが可能である。

重縮合反応においては、チタン系、スズ系等の重縮合触媒を使用してもよい。

ただし、チタン系の重縮合触媒を使用した場合には、重縮合反応後、得られたポリエステルジオール中の重縮合触媒を失活させることが好ましい。

重縮合触媒を失活させることにより、得られた熱可塑性ポリウレタンが高温で熔融滞留している間に徐々に起こるハードセグメントとソフトセグメントのブロック性の低下が抑制されるので、樹脂組成物から熔融押出成形法で得られたフィルムにおいても熱可塑性ポリウレタンが当初有していた耐熱性、弾性回復性等の諸物性が有効に発揮される。

ポリエステルジオール中の重縮合触媒を失活する方法としては、水との接触処理が好ましく、例えば、ポリエステルジオールに対し 1~4 重量%の水を加え、80~150 deg C で攪拌する方法、ポリエステルジオールに水蒸気を通しながら、100~150 deg C で攪拌する方法などを採用することができる。

また、一般にポリエステルの触媒失活に用いられているようなリン化合物の添加等によって、重縮合触媒の失活を行うこともできる。

【0010】

本発明においては、高分子ジオールとして、上記ポリエステルジオールを単独で使うことが好ましいが、所望により、他の高分子ジオール(例えば、ポリカーボネートジオール、ポリエーテルジオール、上記ポリエステルジオール以外のポリエステルジオール等)を併用してもよい。

該他の高分子ジオールの使用量としては、高

exceeds 8000, because tendency where the melt viscosity rises at time of extrusion molding of thermoplastic resin composition which is acquired such as occurs, moldability becomes insufficient, it is not desirable.

[0009]

production method of polyester diol which is used with this invention especially is not limited.

Therefore, as for polyester diol, method of being similar to known method which is used at time of producing polyethylene terephthalate, polybutylene terephthalate or other polyester. Namely it produces it is possible densely with melt condensation polymerization reaction which follows that with ester exchange or direct esterification.

Regarding condensation polymerization, it is possible to use titanium type, tin or other condensation catalyst.

However, when condensation catalyst of titanium type is used, condensation catalyst after the condensation polymerization and in polyester diol which is acquired inactivation is done, it is undesirable densely.

thermoplastic polyurethane which is acquired by inactivation doing condensation catalyst, being the high temperature, because melt residence while having done, decrease of blockiness of hard segment and soft segment which happen gradually is controlled, thermoplastic polyurethane start heat resistance, elastic recovery or other property which it has possessed is shown effectively regarding film which from resin composition is acquired with melt extrusion molding method.

Method contact process of water being desirable inactivation is done condensation catalyst in polyester diol as method which, agitating with 80 - 150 deg C including water of 1 - 4 weight% vis-a-vis for example polyester diol. While in polyester diol through water vapor, method etc which is agitated with 100 - 150 deg C can be adopted.

In addition, it is possible, also with such as addition of kind of phosphorus compound which is used for catalyst inactivation of polyester generally to do the inactivation of condensation catalyst.

[0010]

Regarding to this invention, uses above-mentioned polyester diol with alone as polymer diol, densely is desirable, but it is possible to jointly use other polymer diol (polyester diol etc other than for example polycarbonate diol, polyether diol, above-mentioned polyester diol) with desire.

As amount used of said other polymer diol, they are 30

子ジオール全体の 30 重量%以下であることが好ましい。

[0011]

本発明において使用される有機ジイソシアネートとしては、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、1,5-ナフチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート等の、ポリウレタン製造で一般的に使用し得ることが知られている有機ジイソシアネートが例示される。

これらの中でも、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートが好ましい。

[0012]

また本発明においては、鎖伸長剤として、ポリウレタン製造で一般的に使用し得ることが知られている鎖伸長剤を使用することができる。

該鎖伸長剤としては、イソシアネート基(-NCO)と反応し得る水素原子を分子中に少なくとも 2 個含有する分子量 300 以下の低分子化合物が好ましい。

その例として、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,4-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、1,4-シクロヘキサジオール、ビス(β-ヒドロキシエチル)テレフタレート、キシリレングリコール等のジオール類が挙げられる。

これらの鎖伸長剤は単独で、または、2 種以上を混合して使用される。

これらの鎖伸長剤の中でも、1,4-ブタンジオールが特に好ましい。

[0013]

ポリウレタンの製造に当たっては、高分子ジオールおよび鎖伸長剤が有している活性水素原子(すなわち、イソシアネート基と反応し得る水素原子)の全量に基づいて、活性水素原子 1 モル当たりのイソシアネート基のモル数が 0.90~1.30、好ましくは、0.95~1.30 になるような割合で、有機ジイソシアネートを使用するのが好ましい。

[0014]

高分子ジオール、有機ジイソシアネートおよび鎖伸長剤を反応させて熱可塑性ポリウレタンを製造する方法に関しては、熔融重合、溶液重合等の公知のウレタン化反応の技術を採用するこ

weight % or less of polymer diol entirety, it is desirable densely.

[0011]

Regarding to this invention, organic diisocyanate which 4, 4'-diphenylmethane diisocyanate, p-phenylene diisocyanate, toluene diisocyanate, 1,5-naphthylene diisocyanate, xylylene ジイソ sheaf ネット, it can use generally with hexamethylene diisocyanate, isophorone diisocyanate, 4,4'-dicyclohexyl methane diisocyanate or other, polyurethane manufacture as organic diisocyanate which is used, densely is known is illustrated.

4, 4'-diphenylmethane diisocyanate is desirable even among these.

[0012]

In addition regarding to this invention, you can use chain extender which it can use generally with polyurethane manufacture as chain extender, densely is known.

As said chain extender, isocyanate group (-NCO) with hydrogen atom which can react at least two low-molecular weight compound of molecular weight 300 or below which is contained is desirable in molecule.

As example, you can list ethyleneglycol, propylene glycol, 1, 4-butanediol, 1,6-hexanediol, 1, 4-bis (2-hydroxyethoxy) benzene, 1, 4-cyclohexanediol, bis (β-hydroxyethyl) terephthalate, xylylene glycol or other diols.

These chain extender are used with alone, or, mixing 2 kinds or more.

1 and 4-butanediol especially are desirable even in these chain extender.

[0013]

At time of production of polyurethane, number of moles of isocyanate group of active hydrogen atom per mole 0.90 - 1.30, at kind of ratio which becomes preferably, 0.95~1.30, using organic diisocyanate is desirable on basis of total amount of active hydrogen atom (hydrogen atom which can react with namely, isocyanate group) which polymer diol and chain extender have had.

[0014]

polymer diol, organic diisocyanate and chain extender reacting, you can adopt technology of urethane forming reaction of melt polymerization, solution polymerization or other public knowledge in regard to method which produces

とができる。

なかでも、実質的に溶媒の不存在下で熔融重合することが好ましく、特に多軸スクリー型押出機を用いる連続熔融重合が好ましい。

熔融重合温度は特に制限されないが、180 deg C 以上かつ 260 deg C 以下が好ましい。

【0015】

なお、重合過程または重合後に、着色剤、難燃剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、耐加水分解性向上剤、防黴剤等の各種添加剤；ガラス繊維、ポリエステル繊維等の各種繊維；マイカ、タルク等の無機物；各種カップリング剤等を適宜選択して添加してもよい。

【0016】

本発明で使用される芳香族ビニル化合物-共役ジエンブロック共重合体は、5-50 重量%の芳香族ビニル化合物成分を含有し、かつメルトフローレート(200 deg C、5kg)が 30 以下である。

該ブロック共重合体は、芳香族ビニル化合物成分を主体とする重合体ブロックを 1 個以上、好ましくは 2 個以上、含有し、さらに共役ジエン化合物成分を主体とする重合体ブロックを 1 個以上含有するものである。

該ブロック共重合体における芳香族ビニル化合物成分含有率が 50 重量%を越える場合、得られる熱可塑性樹脂組成物は、その中に分散する芳香族ビニル化合物-共役ジエンブロック共重合体粒子の粒子径が大きいためか、弾性回復性、強度等が低下するので好ましくない。

また、芳香族ビニル化合物成分含有率が 5 重量%未満である場合は、熱可塑性樹脂組成物から形成されたフィルムの粘着性が増すことなどの不都合が生じるので好ましくない。

【0017】

上記ブロック共重合体は、共役ジエン重合体成分中に脂肪族二重結合を有する。

該ブロック共重合体としては、実質的に水素添加されていないものを使用することが好ましい。

芳香族ビニル化合物-共役ジエンブロック共重合体として実質的に水素添加されているものを使用した場合は、該ブロック共重合体の熱可塑性樹脂組成物中における分散状態が不良と

thermoplastic polyurethane.

Even among them, melt polymerization it does substantially under absence of solvent, it is desirable densely, continuous. melt polymerization method which uses the especially multishaft screw type extruder is desirable.

melt polymerization temperature especially is not restricted. 180 deg C or greater and 260 deg C or less is desirable.

【0015】

Furthermore, after polymerization step or polymerization, selecting the colorant, flame retardant, ultraviolet absorber, antioxidant, hydrolysis resistance improving agent, antifungal agent or other various additives; glass fiber, polyester fiber or other various fiber; mica, talc or other inorganic substance; various coupling agent etc appropriately, it is possible to add.

【0016】

aromatic vinyl compound-conjugated diene block copolymer which is used with this invention contains aromatic vinyl compound component of 5 - 50 weight%, at same time melt flow rate (200 deg C, 5 kg) is 30 or below.

said block copolymer one or more, preferably 2 or more, contains polymer block which designates aromatic vinyl compound component as main component, furthermore it is something which polymer block which designates conjugated diene compound component as main component one or more is contained.

When aromatic vinyl compound ingredient content in said block copolymer exceeds 50 weight%, because as for thermoplastic resin composition which is acquired, particle diameter of aromatic vinyl compound-conjugated diene block copolymer particle which is dispersed in that is large because, elastic recovery, intensity etc decreases it is not desirable.

In addition, when aromatic vinyl compound ingredient content is under 5 weight%, because thing or other undesirable which tackiness of film which was formed from thermoplastic resin composition increases occurs it is not desirable.

【0017】

Above-mentioned block copolymer has aliphatic double bond in conjugated diene polymer component.

As said block copolymer, uses those which hydrogenated are not done substantially densely is desirable.

With when those which hydrogenated are done substantially as aromatic vinyl compound-conjugated diene block copolymer are used, dispersed form in thermoplastic resin composition of said block copolymer becomes defect because,

なるためか、得られる熱可塑性樹脂組成物の弾性回復性、強度および柔軟性が低下し、また製膜性が低下し薄手のフィルムの製造が困難になる。

さらに、水素添加した場合コストアップに繋がり、経済的な面からも不利であり、本発明の趣旨にそぐわない。

【0018】

そして、上記ブロック共重合体のメルトフローレート(200 deg C、5kg)が 30 を越えると、熱可塑性樹脂組成物中の芳香族ビニル化合物-共役ジエンブロック共重合体の分散状態が悪いためか、弾性回復性、強度および柔軟性が低下し、また製膜が困難になる。

得られる熱可塑性樹脂組成物の弾性回復性、強度、柔軟性および製膜性がとくに良好となる点から、芳香族ビニル化合物-共役ジエンブロック共重合体のメルトフローレートは 10 以下であることが好ましく、5 以下であることがより好ましい。

なお、メルトフローレートの下限について特に制限はないが、0.1 以上であることが望ましい。

【0019】

ブロック共重合体を構成する芳香族ビニル化合物成分としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン等の芳香族ビニル化合物から誘導される成分が挙げられる。

共役ジエン化合物成分としては、例えば、イソプレン、ブタジエン、1,3-ペンタジエン等の共役ジエン化合物から誘導される成分が挙げられる。

【0020】

本発明の熱可塑性樹脂組成物においては、上記特定の構造を有する熱可塑性ポリウレタンと上記特定の芳香族ビニル化合物-共役ジエンブロック共重合体との混合割合が、熱可塑性ポリウレタン/芳香族ビニル化合物-共役ジエンブロック共重合体の重量比で 40/60 以上であることが重要である。

熱可塑性ポリウレタンの重量が、熱可塑性ポリウレタンと芳香族ビニル化合物-共役ジエンブロック共重合体との合計重量に対して 40 重量%未満の場合は、熱可塑性ポリウレタン単独の場合に比べて、弾性回復性、強度、耐熱性等の性質の低下が大きいので好ましくない。

elastic recovery、intensity and flexibility of thermoplastic resin composition which is acquired decrease, in addition film manufacturability decreases and production of film of light becomes difficult.

Furthermore, when hydrogenated it does, it is connected to cost increase, it is disadvantageous even from economic aspect, it is not suited for gist of this invention.

[0018]

When and, melt flow rate (200 deg C, 5 kg) of above-mentioned block copolymer exceeds 30, the dispersed form of aromatic vinyl compound-conjugated diene block copolymer in thermoplastic resin composition is bad because, elastic recovery、intensity and flexibility decrease, in addition film manufacture becomes difficult.

From point where elastic recovery、intensity、flexibility and film manufacturability of thermoplastic resin composition which is acquired especially become satisfactory, melt flow rate of the aromatic vinyl compound-conjugated diene block copolymer is 10 or below, it is desirable densely, they are 5 or less, it is more desirable densely.

Furthermore, there is not especially restriction concerning lower limit of melt flow rate. 0.1 It is a or more, it is desirable densely.

[0019]

You can list component which is induced from for example styrene、 α -methylstyrene、vinyl toluene or other aromatic vinyl compound as aromatic vinyl compound component which forms block copolymer.

As conjugated diene compound component, you can list component which is induced from for example isoprene、butadiene、1, 3- pentadiene or other conjugated diene compound.

[0020]

Regarding thermoplastic resin composition of this invention, mixture fraction of thermoplastic polyurethane and above-mentioned specific aromatic vinyl compound-conjugated diene block copolymer which possess the above-mentioned specific structure, is 40/60 or greater with weight ratio of the thermoplastic polyurethane/aromatic vinyl compound-conjugated diene block copolymer, it is important densely.

When weight of thermoplastic polyurethane, when it is under 40 weight% vis-a-vis the total weight of thermoplastic polyurethane and aromatic vinyl compound-conjugated diene block copolymer, it is a thermoplastic polyurethane alone, comparing, because decrease of elastic recovery、intensity、heat resistance or other property is large, it is not desirable.

弾性回復性、強度、耐熱性等の性質が特に良好となる観点において、熱可塑性ポリウレタン/芳香族ビニル化合物-共役ジエンブロック共重合体の重量比は 60/40 以上であることが好ましい。

なお、熱可塑性ポリウレタン/芳香族ビニル化合物-共役ジエンブロック共重合体の重量比の上限に特に制限はない。

ただし、熱可塑性ポリウレタンが多すぎると経済的な面から本発明の趣旨にそぐわなくなるので、熱可塑性ポリウレタン/芳香族ビニル化合物-共役ジエンブロック共重合体の重量比は 90/10 以下の範囲に止めることが望ましい。

【0021】

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、熱可塑性ポリウレタンと芳香族ビニル化合物-共役ジエンブロック共重合体とを使用する以外は、通常のポリマーブレンドの手法により製造することができる。

例えば、上記の熱可塑性ポリウレタンと芳香族ビニル化合物-共役ジエンブロック共重合体とを、樹脂材料の混合に通常用いられるような縦型または水平型の混合機を用いて所定の割合で予備混合した後、単軸または二軸の押出機、ミキシングロール、バンバリーミキサー等を用いて回分式または連続式で加熱下に混練することにより製造される。

なお、混合に際して、耐光性、耐熱性等を向上させるための安定剤、可塑剤、脂肪族アミドなどの滑剤、充填剤、帯電防止剤、顔料等の添加剤を、本発明の効果を損なわない量で添加してもよい。

【0022】

本発明の熱可塑性樹脂組成物からフィルムを製造する方法としては、インフレーション成形、Tダイ成形等の通常の溶融押出成形による製膜方法を採用することができる。

溶融押出成形の条件としては、好適なものを適宜選択し採用することができる。

【0023】

本発明の熱可塑性樹脂組成物を構成する上記特定の熱可塑性ポリウレタンと芳香族ビニル化合物-共役ジエンブロック共重合体とは、単純に溶融条件下に混合するだけで、熱可塑性ポリウレタンのマトリックス中に芳香族ビニル化合物-共役ジエンブロック共重合体の微小な粒子が均一に分散し得る。

weight ratio of thermoplastic polyurethane/aromatic vinyl compound-conjugated diene block copolymer is 60/40 or greater in viewpoint where elastic recovery, intensity, heat resistance or other property especially becomes satisfactory, it is desirable densely.

Furthermore, there is not especially restriction in upper limit of the weight ratio of thermoplastic polyurethane/aromatic vinyl compound-conjugated diene block copolymer.

However, when thermoplastic polyurethane is many, because from economic aspect it is not suited for gist of this invention, it stops weight ratio of thermoplastic polyurethane/aromatic vinyl compound-conjugated diene block copolymer in range of 90/10 or below, it is desirable densely.

【0021】

Other than using thermoplastic polyurethane and aromatic vinyl compound-conjugated diene block copolymer, it can produce thermoplastic resin composition of this invention, with technique of conventional polymer blend.

for example above-mentioned thermoplastic polyurethane and aromatic vinyl compound-conjugated diene block copolymer, making use of mixer of kind of vertical type or horizontal type which, is usually used for mixture of the resin material it is produced by with batch system or continuous system kneading under heating the preparatory mixing after doing, making use of extruder, mixing roller, Banbury mixer etc of single screw or the twin screw at predetermined ratio.

Furthermore, light resistance, heat resistance etc it is possible to add stabilizer, plasticizer, aliphatic amide or other lubricant, filler, antistatic agent, pigment or other additive in order to improve, at quantity which does not impair effect of this invention at time of mixture.

【0022】

film manufacture method can be adopted with inflation molding, T-die molding or other conventional melt extrusion molding as method which produces film from thermoplastic resin composition of this invention.

As condition of melt extrusion molding, you can adopt to select preferred ones appropriately.

【0023】

Above-mentioned specific thermoplastic polyurethane and aromatic vinyl compound-conjugated diene block copolymer which form thermoplastic resin composition of this invention, just mixes to simple under melt condition, in matrix of thermoplastic polyurethane fine particle of aromatic vinyl compound-conjugated diene block copolymer can disperse to the uniform.

したがって、本発明の熱可塑性樹脂組成物からフィルムを製造するときには、熱可塑性ポリウレタンとして柔軟なものを使用した場合でも、製膜安定性が良好で、しかも薄膜化が可能である。

また得られたフィルムは、弾性回復性、耐熱性、強伸度および柔軟性に優れる。

[0024]

【実施例】

以下、実施例により本発明を具体的に説明する。

実施例においては、弾性回復率、強伸度、耐熱性および製膜性を、以下の方法により評価した。

[0025]

[弾性回復率] T ダイを使用し製膜した膜厚 50 μ m のフィルムより作製した試験片について、温度 23 deg C、湿度 65%RH の条件下に、引張速度 200mm/min で 200%伸長後、2 分間保持することにより応力を除去した後、10 分後の戻りを測定した。

この試験結果に基づいて、弾性回復率を下記の式に従い算出した。

[0026]

【数 1】

$$\text{弾性回復率 (\%)} = [(L' - L) / L] \times 100$$

(L : 初期の長さ; L' : 応力除去した後 10 分後の長さ)

[0027]

[強伸度] T ダイを使用し製膜した膜厚 50 μ m のフィルムより作製した試験片について、引張速度 200mm/min、温度 23 deg C、湿度 65%RH の条件で引張試験を行うことにより、強伸度測定を行った。

[0028]

[耐熱性] T ダイを使用し製膜した膜厚 50 μ m のフィルムより作製した試験片の動的粘弾性を周波数 11Hz で測定し、動的貯蔵弾性 E' のゴム状平坦領域の高温側の終点温度を耐熱性の指標とした。

[0029]

Therefore, when producing film from thermoplastic resin composition of the this invention, film manufacture stability being satisfactory, furthermore making thin film is possible even with when flexible ones are used as thermoplastic polyurethane.

In addition film which is acquired is superior in elastic recovery, heat resistance, tenacity and flexibility.

[0024]

[Working Example(s)]

this invention is explained concretely below, with Working Example.

Regarding Working Example, you appraised elastic recovery ratio, tenacity, heat resistance and film manufacturability, with the method below.

[0025]

[elastic recovery ratio] T-die was used and under condition of temperature 23 deg C, humidity 65%RH, after removing stress 200% extension later, 2 min by keeping with strain rate 200 mm/min, the return of 10 min later was measured concerning test piece which is produced from film of film thickness 50 μ m which film manufacture is done.

It calculated on basis of this test result, elastic recovery ratio in accordance with below-mentioned formula.

[0026]

[Mathematical Formula 1]

[0027]

You used [tenacity] T-die and you measured tenacity by doing tensile test with condition of strain rate 200 mm/min, temperature 23 deg C, humidity 65%RH concerning test piece which is produced, from film of film thickness 50 μ m which film manufacture is done.

[0028]

[heat resistance] T-die was used and from film of film thickness 50 μ m which film manufacture is done dynamic viscoelasticity of test piece which is produced was measured with frequency 11 Hz, endpoint temperature of high temperature side of rubbery flat domain of the dynamic storage elasticity E' was designated as index of heat resistance.

[0029]

[製膜性] T ダイを使用して種々の膜厚のフィルムについて製造試験を行い、下記表 1 に示す判定基準に従い、製膜性を評価した。

Using [film manufacturability] T-die, it did production test concerning film of the various film thickness, it appraised film manufacturability in accordance with criteria which is shown in below-mentioned Table 1.

【0030】

[0030]

【表 1】

[Table 1]

記号	判 定 基 準
○	膜厚 30 μ m 以下のフィルムでも問題なく成形できる。
△	膜厚 30 μ m 以下のフィルムへの成形は困難であったが、膜厚が 30 μ m より厚いフィルムへの成形は可能。
×	膜厚 100 μ m のフィルムでさえ、安定に成形できない。

【0031】

[0031]

なお実施例では、化合物を下記表 2 に示す略号で表記する。

Furthermore with Working Example, transcription it does with code which shows compound in below-mentioned Table 2.

【0032】

[0032]

【表 2】

[Table 2]

略 号	化 合 物 名
AD	アジピン酸
MPD	3-メチル-1, 5-ペンタンジオール
BD	1, 4-ブタンジオール
MDI	4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート
SIS	スチレンブロッカー-イソプレnbロッカー-スチレンブロックの構造を有するブロック共重合体
SBS	スチレンブロッカー-ブタジエンブロック-スチレンブロックの構造を有するブロック共重合体
St	スチレン

【0033】

[0033]

[参考例 1] (ポリエステルジオール A の製造)

[Reference Example 1] (Production of polyester diol A)

MPD142kg および AD146kg を反応器に仕込み、常圧下に窒素ガスを系内に通じながら、約 220 deg C の温度で、生成する水を系外に留去しながらエステル化反応を行った。

While inserting MPD 142 kg and AD 146 kg in reactor, nitrogen gas leading to inside of system under ambient pressure, while removing water which it forms with temperature of approximately 220 deg C, in outside the system, it did esterification reaction.

生成したポリエステルの酸価が 30 以下になった時点でテトライソプロピルチタネートを加え、200~100mmHg に減圧しながら重縮合反応を続

While with time point where acid number of polyester which it forms becomes 30 or below vacuum doing in 200 - 100 mmHg including the tetraisopropyl titanate, it continued

けた。

酸価が 1.0 になった時点で真空ポンプにより徐々に真空度を上げて、反応を完結させた。

その結果、数平均分子量が 4000 のポリエステルジオール(これを「ポリエステルジオール A」と称する)を 235kg 得た。

【0034】

[参考例 2](ポリエステルジオール B の製造)

MPDとADを反応器に仕込み、参考例 1 と同様にエステル化反応および重縮合反応を行い、数平均分子量 4000 のポリエステルジオールを得た。

得られたポリエステルジオールを 100 deg C に加熱して 3 重量%の水を加え、同温度で 2 時間攪拌することにより、チタン触媒を失活させた後、減圧下に水を留去した。

この処理によりチタン触媒を失活させたポリエステルジオール(これを「ポリエステルジオール B」と称する)を得た。

【0035】

[参考例 3](ポリエステルジオール C の製造)

MPDとADを反応器に仕込み、参考例 1 と同様にエステル化反応および重縮合反応を行い、数平均分子量 2000 のポリエステルジオールを得た。

得られたポリエステルジオールを 100 deg C に加熱して 3 重量%の水を加え、同温度で 2 時間攪拌することにより、チタン触媒を失活させた後、減圧下に水を留去した。

この処理によりチタン触媒を失活させたポリエステルジオール(これを「ポリエステルジオール C」と称する)を得た。

【0036】

[参考例 4](ポリエステルジオール D の製造)

BD と AD を反応器に仕込み、参考例 1 と同様にエステル化反応および重縮合反応を行い、数平均分子量 2000 のポリエステルジオールを得た。

得られたポリエステルジオールを 100 deg C に加熱して 3 重量%の水を加え、同温度で 2 時間攪拌することにより、チタン触媒を失活させた後、減圧下に水を留去した。

この処理によりチタン触媒を失活させたポリエ

condensation polymerization.

Increasing degree of vacuum gradually with time point where acid number becomes 1.0 due to vacuum pump, reaction it completed.

As a result, number-average molecular weight 235 kg acquired polyester diol (This is named "polyester diol A" with.) of 4000.

【0034】

[Reference Example 2] (Production of polyester diol B)

MPa D and AD were inserted in reactor, esterification reaction and the condensation polymerization were done in same way as Reference Example 1, polyester diol of number-average molecular weight 4000 was acquired.

Heating polyester diol which it acquires to 100 deg C, titanium catalyst it removed water after inactivation and under vacuum by agitating with the same temperature including water of 3 wt%, 2 hours.

polyester diol (This is named "polyester diol B " with.) which titanium catalyst inactivation is done was acquired with this treatment.

【0035】

[Reference Example 3] (Production of polyester diol C)

MPa D and AD were inserted in reactor, esterification reaction and the condensation polymerization were done in same way as Reference Example 1, polyester diol of number-average molecular weight 2000 was acquired.

Heating polyester diol which it acquires to 100 deg C, titanium catalyst it removed water after inactivation and under vacuum by agitating with the same temperature including water of 3 wt%, 2 hours.

polyester diol (This is named "polyester diol C " with.) which titanium catalyst inactivation is done was acquired with this treatment.

【0036】

[Reference Example 4] (Production of polyester diol D)

BD and AD were inserted in reactor, esterification reaction and the condensation polymerization were done in same way as Reference Example 1, polyester diol of number-average molecular weight 2000 was acquired.

Heating polyester diol which it acquires to 100 deg C, titanium catalyst it removed water after inactivation and under vacuum by agitating with the same temperature including water of 3 wt%, 2 hours.

polyester diol (This is named "polyester diol D " with.) which

テルジオール(これを「ポリエステルジオール D」と称する)を得た。

【0037】

[参考例 5](ポリエステルジオール E の製造)

BD と AD を反応器に仕込み、参考例 1 と同様にエステル化反応および重縮合反応を行い、数平均分子量 4000 のポリエステルジオールを得た。

得られたポリエステルジオールを 100 deg C に加熱して 3 重量%の水を加え、同温度で 2 時間攪拌することにより、チタン触媒を失活させた後、減圧下に水を留去した。

この処理によりチタン触媒を失活させたポリエステルジオール(これを「ポリエステルジオール E」と称する)を得た。

【0038】

[参考例 6]{ポリウレタン(ポリエステルジオール A/MDI/BD)の製造}

参考例 1 で得られたポリエステルジオール A、MDI および BD を、ポリエステルジオール A/MDI/BD のモル比が 1/3.94/2.94 となる割合で、かつこれらの総量が 300g/min になる速度で、定量ポンプにより、同軸方向に回転する二軸スクルー型押出機(30mm φ; L/D=36; シリンダー温度:ブロックごとに約 200 deg C から約 250 deg C の範囲で設定)に連続的に仕込み、連続溶融重合反応を行った。

生成した熱可塑性ポリウレタンの溶融物をストランド状で水中へ連続的に押出し、ついでペレタイザーで切断し、ペレットに成形した。

このペレットを 80 deg C で 20 時間除湿乾燥し、硬度(JIS-A)70 の熱可塑性ポリウレタンを得た。

【0039】

[参考例 7]{ポリウレタン(ポリエステルジオール B/MDI/BD)の製造}

ポリエステルジオール A の代わりに参考例 2 で得られたポリエステルジオール B を使用する以外は、参考例 6 と同様にして、連続溶融重合反応、ペレット化、除湿乾燥を行うことによって、硬度(JIS-A)70 の熱可塑性ポリウレタンを得た。

【0040】

[参考例 8]{ポリウレタン(ポリエステルジオール

titanium catalyst inactivation is done was acquired with this treatment.

【0037】

[Reference Example 5] (Production of polyester diol E)

BD and AD were inserted in reactor, esterification reaction and the condensation polymerization were done in same way as Reference Example 1, polyester diol of number-average molecular weight 4000 was acquired.

Heating polyester diol which it acquires to 100 deg C, titanium catalyst it removed water after inactivation and under vacuum by agitating with the same temperature including water of 3 wt%, 2 hours.

polyester diol (This is named "polyester diol E" with.) which titanium catalyst inactivation is done was acquired with this treatment.

【0038】

[Reference Example 6] {Production of polyurethane (polyester diol A/MDI/BD)}

polyester diol A, MDI and BD which are acquired with Reference Example 1, at the ratio where mole ratio of polyester diol A/MDI/BD becomes with 1/3.94/2.94, with the velocity where at same time these total weight become 300 g/min, were inserted in continuous in twin screw screw type extruder (30 mm; ph; from approximately 200 deg C it sets every L/D=36; cylinder temperature: block in range of approximately 250 deg C) which turns to coaxial direction due to metering pump, continual melt polymerization reaction was done.

With strand to underwater in continuous extrusion, it cut off the melt of thermoplastic polyurethane which it forms next with pelletizer, formed in the pellet.

This pellet 20 hour demohumidizing was dried with 80 deg C, hardness (JIS-A) thermoplastic polyurethane of 70 was acquired.

【0039】

[Reference Example 7] {Production of polyurethane (polyester diol B/MDI/BD)}

Other than using polyester diol B which in place of polyester diol A is acquired with Reference Example 2, by fact that continual melt polymerization reaction, pelletizing, demohumidizing drying is done to similar to Reference Example 6, hardness (JIS-A) thermoplastic polyurethane of 70 was acquired.

【0040】

[Reference Example 8] {Production of polyurethane

B/MDI/BD)の製造}

ポリエステルジオール B、MDI および BD をポリエステルジオール B/MDI/BD のモル比が 1/3.22/2.22 となる割合で使用する以外は、参考例 7 と同様にして、連続熔融重合反応、ペレット化、除湿乾燥を行うことによって、硬度(JIS-A)65 の熱可塑性ポリウレタンを得た。

[0041]

[参考例 9]{ポリウレタン(ポリエステルジオール C/MDI/BD)の製造}

参考例 3 で得られたポリエステルジオール C、MDI および BD を、ポリエステルジオール C/MDI/BD のモル比が 1/2.59/1.59 となる割合で使用する以外は、参考例 6 と同様にして、連続熔融重合反応、ペレット化、除湿乾燥を行うことによって、硬度(JIS-A)70 の熱可塑性ポリウレタンを得た。

[0042]

[参考例 10]{ポリウレタン(ポリエステルジオール D/MDI/BD)の製造}

参考例 4 で得られたポリエステルジオール D、MDI および BD を、ポリエステルジオール D/MDI/BD のモル比が 1/1.90/0.90 となる割合で使用する以外は、参考例 6 と同様にして、連続熔融重合反応、ペレット化、除湿乾燥を行うことによって、硬度(JIS-A)70 の熱可塑性ポリウレタンを得た。

[0043]

[参考例 11]{ポリウレタン(ポリエステルジオール E/MDI/BD)の製造}

参考例 5 で得られたポリエステルジオール E、MDI および BD を、ポリエステルジオール E/MDI/BD のモル比が 1/2.67/1.67 となる割合で使用する以外は、参考例 6 と同様にして、連続熔融重合反応、ペレット化、除湿乾燥を行うことによって、硬度(JIS-A)70 の熱可塑性ポリウレタンを得た。

[0044]

[参考例 12]{ポリウレタン(ポリエステルジオール E/MDI/BD)の製造}

参考例 5 で得られたポリエステルジオール E、MDI および BD を、ポリエステルジオール E/MDI/BD のモル比が 1/2.36/1.36 となる割合で使用する以外は、参考例 7 と同様にして、連続熔融重合反応、ペレット化、除湿乾燥を行うことによって、硬度(JIS-A)65 の熱可塑性ポリウレタ

(polyester diol B/MDI/BD)}

polyester diol B、MDI and BD other than using at ratio where mole ratio of polyester diol B/MDI/BD becomes with 1/3.22/2.22, by fact that continual melt polymerization reaction, pelletizing, demoisturizing drying is done to similar to Reference Example 7, hardness (JIS-A) thermoplastic polyurethane of 65 was acquired.

[0041]

[Reference Example 9] {Production of polyurethane (polyester diol C/MDI/BD)}

polyester diol C、MDI and BD which are acquired with Reference Example 3, other than using at ratio where mole ratio of polyester diol C/MDI/BD becomes with 1/2.59/1.59, by fact that continual melt polymerization reaction, pelletizing, demoisturizing drying is done to similar to Reference Example 6, hardness (JIS-A) thermoplastic polyurethane of 70 was acquired.

[0042]

[Reference Example 10] {Production of polyurethane (polyester diol D/MDI/BD)}

polyester diol D、MDI and BD which are acquired with Reference Example 4, other than using at ratio where mole ratio of polyester diol D/MDI/BD becomes with 1/1.90/0.90, by fact that continual melt polymerization reaction, pelletizing, demoisturizing drying is done to similar to Reference Example 6, hardness (JIS-A) thermoplastic polyurethane of 70 was acquired.

[0043]

[Reference Example 11] {Production of polyurethane (polyester diol E/MDI/BD)}

polyester diol E、MDI and BD which are acquired with Reference Example 5, other than using at ratio where mole ratio of polyester diol E/MDI/BD becomes with 1/2.67/1.67, by fact that continual melt polymerization reaction, pelletizing, demoisturizing drying is done to similar to Reference Example 6, hardness (JIS-A) thermoplastic polyurethane of 70 was acquired.

[0044]

[Reference Example 12] {Production of polyurethane (polyester diol E/MDI/BD)}

polyester diol E、MDI and BD which are acquired with Reference Example 5, other than using at ratio where mole ratio of polyester diol E/MDI/BD becomes with 1/2.36/1.36, by fact that continual melt polymerization reaction, pelletizing, demoisturizing drying is done to similar to Reference Example 7, hardness (JIS-A) thermoplastic

ンを得た。

[0045]

[実施例 1] 参考例 6 で得られた熱可塑性ポリウレタン 75 重量%に、スチレン成分含有率(以下「St 含有率」と略す)21 重量%、メルトフローレート(以下「MFR」と略す)(200 deg C、5kg)3dg/min の SIS25 重量%を、25mmφ押出機(シリンダー温度およびダイス温度:205 deg C)で熔融混練することにより熱可塑性樹脂組成物を製造した。

形成された熱可塑性樹脂組成物を T ダイより押し出し、冷却ロールを通して巻き取るることによって、厚さ 50 μm のフィルムを得た。

なお、厚さ 20 μm まで薄膜化を試みたが、20 μm でも安定に製膜できた。

得られた厚さ 50 μm のフィルムを 25 deg C で 7 日間放置した後、弾性回復性、強伸度および耐熱性の評価を行った。

評価結果を下記表 4 に示す。

[0046]

[実施例 2、3] 表 3 に示すように、参考例 7 および 8 で得られた熱可塑性ポリウレタン 75 重量%に、それぞれ、St 含有率 21 重量%、MFR(200 deg C、5kg)3 の SIS25 重量%を実施例 1 と同様に熔融混練し、フィルム化することにより、熱可塑性樹脂組成物からなる厚さ 50 μm のフィルムを得た。

得られたフィルムを実施例 1 と同様に放置した後、評価を行い、表 4 に示す結果を得た。

なお、厚さ 20 μm まで薄膜化を試みたが、いずれの場合においても、厚さ 20 μm のフィルムまで製膜性は安定していた。

[0047]

[実施例 4] 参考例 7 で得られた熱可塑性ポリウレタン 75 重量%に、St 含有率 28 重量%、MFR(200 deg C、5kg)6 の SBS25 重量%を、実施例 1 と同様に熔融混練し、フィルム化することにより、熱可塑性樹脂組成物からなる厚さ 50 μm のフィルムを得た。

得られたフィルムを実施例 1 と同様に放置した後、評価を行い、表 4 に示す結果を得た。

polyurethane of 65 was acquired.

[0045]

In thermoplastic polyurethane 75 weight% which is acquired with [Working Example 1] Reference Example 6, thermoplastic resin composition was produced styrene ingredient content (Below "St content " with you abbreviate.) 21 weight%, melt flow rate (Below "MFR." with you abbreviate.) (200 deg C, 5 kg) SIS25 weight% of 3 dg/min, by melt mixing doing with 25 mm diameter extruder (cylinder temperature and die temperature:205 deg C).

By fact that thermoplastic resin composition which was formed is retracted through extrusion, cooling roll from T-die, film of thickness 50 ;mu m was acquired.

Furthermore, making thin film was tried to thickness 20 ;mu m, but with as much as 20 ;mu m film manufacture it was possible in stability.

film of thickness 50 ;mu m which it acquires 7 day after leaving, you appraised elastic recovery, tenacity and heat resistance with 25 deg C.

evaluation result is shown in below-mentioned Table 4.

[0046]

As shown in [Working Example 2, 3] Table 3, respectively, St content 21 weight%, MFR (200 deg C, 5 kg) SIS25 weight% of 3 melt mixing was designated as thermoplastic polyurethane 75 weight% which is acquired with the Reference Example 7 and 8, in same way as Working Example 1, film of thickness 50 ;mu m which consists of thermoplastic resin composition by film formation doing, was acquired.

film which it acquires after leaving in same way as the Working Example 1, you appraised, you acquired result which is shown in the Table 4.

Furthermore, making thin film was tried to thickness 20 ;mu m, but in which, film manufacturability stabilized to film of thickness 20 ;mu m.

[0047]

In thermoplastic polyurethane 75 weight% which is acquired with [Working Example 4] Reference Example 7, St content 28 weight%, MFR (200 deg C, 5 kg) the SBS 25 weight% of 6 was done, melt mixing in same way as Working Example 1, film of thickness 50 ;mu m which consists of thermoplastic resin composition by the film formation doing, was acquired.

film which it acquires after leaving in same way as the Working Example 1, you appraised, you acquired result which is shown in the Table 4.

なお、厚さ 20 μ m まで薄膜化を試みたが、20 μ m でも製膜性は安定していた。

【0048】

[比較例 1] 参考例 9 で得られた熱可塑性ポリウレタン 75 重量%に、St 含有率 21 重量%、MFR(200 deg C、5kg)3 の SIS25 重量%を、実施例 1 と同様に熔融混練し、フィルム化することにより、熱可塑性樹脂組成物からなる厚さ 50 μ m のフィルムを得た。

得られたフィルムを実施例 1 と同様に放置した後、評価を行い、表 4 に示す結果を得た。

なお、フィルム化の際、厚さ 20 μ m まで薄膜化を試みたが、50 μ m では安定に製膜できたものの、厚さ 30 μ m 以下では製膜を安定に行うことができなかった。

【0049】

[比較例 2~4] 表 3 に示すように、参考例 10、11 および 12 で得られた熱可塑性ポリウレタン 75 重量%に、それぞれ、St 含有率 21 重量%、MFR(200 deg C、5kg)3 の SIS25 重量%を、実施例 1 と同様に熔融混練し、フィルム化することにより、熱可塑性樹脂組成物からなる厚さ 50 μ m のフィルムを得た。

得られた各フィルムを実施例 1 と同様に放置した後、評価を行い、表 4 に示す結果を得た。

ただし、いずれの場合においても、厚さ 50 μ m のフィルムの製膜性は不安定であり、厚さ 100 μ m のフィルムでさえ安定な製膜は困難であった。

【0050】

[比較例 5] 参考例 7 で得られた熱可塑性ポリウレタン 40 重量%に、St 含有率 21 重量%、MFR(200 deg C、5kg)3 の SIS60 重量%を、実施例 1 と同様に熔融混練し、フィルム化することにより、熱可塑性樹脂組成物からなる厚さ 50 μ m のフィルムを得た。

得られたフィルムを、実施例 1 と同様に放置した後、評価を行い、表 4 に示す結果を得た。

Furthermore, making thin film was tried to thickness 20 μ m, but film manufacturability stabilized with as much as 20 μ m.

【0048】

In thermoplastic polyurethane 75 weight% which is acquired with [Comparative Example 1] Reference Example 9, St content 21 weight%, MFR (200 deg C, 5 kg) the SIS25 weight% of 3 was done, melt mixing in same way as Working Example 1, film of thickness 50 μ m which consists of thermoplastic resin composition by the film formation doing, was acquired.

film which it acquires after leaving in same way as the Working Example 1, you appraised, you acquired result which is shown in the Table 4.

Furthermore, case of film formation, making thin film was tried to the thickness 20 μ m, but although with 50 μ m film manufacture was possible in stability, with thickness 30 μ m or less film manufacture is done in stability, it was not possible densely.

【0049】

As shown in [Comparative Example 2~4] Table 3, respectively, St content 21 weight%, MFR (200 deg C, 5 kg) SIS25 weight% of 3, melt mixing was designated as thermoplastic polyurethane 75 weight% which is acquired with Reference Example 10, 11 and 12, in same way as Working Example 1, film of thickness 50 μ m which consists of thermoplastic resin composition by film formation doing, was acquired.

Each film which it acquires after leaving in same way as the Working Example 1, you appraised, you acquired result which is shown in the Table 4.

However, in which, as for film manufacturability of film of thickness 50 μ m with unstable, stability as for film manufacture it was difficult with even film of thickness 100 μ m.

【0050】

In thermoplastic polyurethane 40 weight% which is acquired with [Comparative Example 5] Reference Example 7, St content 21 weight%, MFR (200 deg C, 5 kg) the SIS60 weight% of 3 was done, melt mixing in same way as Working Example 1, film of thickness 50 μ m which consists of thermoplastic resin composition by the film formation doing, was acquired.

film which it acquires, after leaving in same way as the Working Example 1, you appraised, you acquired result which is shown in the Table 4.

なお、厚さ 50 μ m のフィルムの製膜性は不安定であり、厚さ 100 μ m のフィルムでさえ安定な製膜は困難であった。

【0051】

[比較例 6] 参考例 7 で得られた熱可塑性ポリウレタン 75 重量%に、St 含有率 55 重量%、MFR(200 deg C、5kg)20 の SIS25 重量%を、実施例 1 と同様に熔融混練し、フィルム化することにより、熱可塑性樹脂組成物からなる厚さ 50 μ m のフィルムを得た。

得られたフィルムを実施例 1 と同様に放置した後、評価を行い、表 4 に示す結果を得た。

なお、厚さ 50 μ m のフィルムの製膜性は不安定であり、厚さ 100 μ m のフィルムでさえ安定な製膜は困難であった。

【0052】

[比較例 7] 参考例 7 で得られた熱可塑性ポリウレタン 75 重量%に、St 含有率 40 重量%、MFR(200 deg C、5kg)50 の SIS25 重量%を、実施例 1 と同様に熔融混練し、フィルム化することにより、熱可塑性樹脂組成物からなる厚さ 50 μ m のフィルムを得た。

得られた該フィルムを実施例 1 と同様に放置した後、評価を行い、表 4 に示す結果を得た。

なお、厚さ 50 μ m のフィルムの製膜性は不安定であり、厚さ 100 μ m のフィルムでさえ安定な製膜は困難であった。

【0053】

【表 3】

Furthermore, as for film manufacturability of film of thickness 50 μ m with unstable, stability as for film manufacture it was difficult with even the film of thickness 100 μ m.

【0051】

In thermoplastic polyurethane 75 weight% which is acquired with [Comparative Example 6] Reference Example 7, St content 55 weight%, MFR (200 deg C, 5 kg) the SIS25 weight% of 20 was done, melt mixing in same way as Working Example 1, the film of thickness 50 μ m which consists of thermoplastic resin composition by film formation doing, was acquired.

film which it acquires after leaving in same way as the Working Example 1, you appraised, you acquired result which is shown in the Table 4.

Furthermore, as for film manufacturability of film of thickness 50 μ m with unstable, stability as for film manufacture it was difficult with even the film of thickness 100 μ m.

【0052】

In thermoplastic polyurethane 75 weight% which is acquired with [Comparative Example 7] Reference Example 7, St content 40 weight%, MFR (200 deg C, 5 kg) the SIS25 weight% of 50 was done; melt mixing in same way as Working Example 1, the film of thickness 50 μ m which consists of thermoplastic resin composition by film formation doing, was acquired.

said film which it acquires after leaving in same way as the Working Example 1, you appraised, you acquired result which is shown in the Table 4.

Furthermore, as for film manufacturability of film of thickness 50 μ m with unstable, stability as for film manufacture it was difficult with even the film of thickness 100 μ m.

【0053】

【Table 3】

	ポリウレタン			ブロック共重合体			ポリマー混合比
	ポリエステルジオール (モル比)	有機ジイソシアネート (モル比)	鎖伸長剤 (モル比)	種類	St含有率 (重量%)	MFR (dg/min)	ポリウレタン/ ブロック共重合体 (重量比)
実施例1	A(1)	MDI(3.94)	BD(2.94)	SIS	21	3	75/25
実施例2	B(1)	MDI(3.94)	BD(2.94)	SIS	21	3	75/25
実施例3	B(1)	MDI(3.22)	BD(2.22)	SIS	21	3	75/25
実施例4	B(1)	MDI(3.94)	BD(2.94)	SBS	28	6	75/25
比較例1	C(1)	MDI(2.59)	BD(1.59)	SIS	21	3	75/25
比較例2	D(1)	MDI(1.90)	BD(0.90)	SIS	21	3	75/25
比較例3	E(1)	MDI(2.67)	BD(1.67)	SIS	21	3	75/25
比較例4	E(1)	MDI(2.36)	BD(1.36)	SIS	21	3	75/25
比較例5	B(1)	MDI(3.94)	BD(2.94)	SIS	21	3	40/60
比較例6	B(1)	MDI(3.94)	BD(2.94)	SIS	55	20	75/25
比較例7	B(1)	MDI(3.94)	BD(2.94)	SIS	40	50	75/25

【0054】

[0054]

【表4】

[Table 4]

	フィルム物性				製膜性
	弾性 回復率 (%)	耐熱性 (°C)	強度 (kgf/ cm ²)	伸度 (%)	
実施例1	98	138	390	980	○
実施例2	100	142	420	950	○
実施例3	99	140	380	1050	○
実施例4	99	142	400	1000	○
比較例1	94	128	250	820	△
比較例2	91	123	180	650	×
比較例3	91	125	200	680	×
比較例4	89	123	160	740	×
比較例5	80	105	100	300	×
比較例6	86	122	180	520	×
比較例7	85	120	130	480	×

【0055】

上記表3および表4から、本発明にしたがう実施例1~4の熱可塑性樹脂組成物は、弾性回復性、強伸度および耐熱性に優れたフィルムを与え、とりわけ、重縮合触媒の失活処理が施されたポリエステルジオールを使用して製造された熱可塑性ポリウレタンを用いた実施例2~4では、フィルムの弾性回復性、耐熱性および強伸度が一層良好となることがわかる。

[0055]

From above-mentioned Table 3 and Table 4, thermoplastic resin composition of Working Example 1~4 which you follow this invention gives film which is superior in the elastic recovery, tenacity and heat resistance, using polyester diol where especially, inactivating treatment of condensation catalyst is administered, with Working Example 2~4 which uses thermoplastic polyurethane which is produced, elastic recovery, heat resistance and tenacity of film more becomes satisfactory, understands densely.

また、実施例 1~4 の熱可塑性樹脂組成物は製膜性にも優れ、膜厚 20 μ m のとき薄いフィルムでも安定に製膜できることがわかる。

これに対して、本発明とは相違する比較例 1~7 の熱可塑性樹脂組成物からは、弾性回復性、強伸度および耐熱性に劣るフィルムしか得られず、製膜性も不安定であり、特に薄膜化が困難であることがわかる。

[0056]

【発明の効果】

本発明によれば、熱可塑性ポリウレタンが有する優れた弾性回復性、強伸度、耐熱性および柔軟性を保持し、しかも製膜安定性にも優れた熱可塑性樹脂組成物が提供される。

該熱可塑性樹脂組成物は、芳香族ビニル化合物-共役ジエンブロック共重合体が熱可塑性ポリウレタンに配合されていることから、熱可塑性ポリウレタン単独と比較して安価である。

本発明のフィルムは、上記熱可塑性樹脂組成物の特長を効果的に発揮し、伸縮性フィルムとして有用である。

In addition, thermoplastic resin composition of Working Example 1~4 is superior even in film manufacturability, even with film thickness 20 μ m or other thin film film manufacture is achieved to stability understands densely.

Vis-a-vis this, this invention, only film which is inferior to the elastic recovery, tenacity and heat resistance it is acquired from thermoplastic resin composition of the Comparative Example 1~7 which differs, film manufacturability with unstable, especially making thin film is difficult, understands densely.

[0056]

[Effects of the Invention]

According to this invention, elastic recovery, tenacity, heat resistance and flexibility which thermoplastic polyurethane has and is superior are kept, furthermore thermoplastic resin composition which is superior even in film manufacture stability is offered.

said thermoplastic resin composition is inexpensive from fact that aromatic vinyl compound-conjugated diene block copolymer is combined in thermoplastic polyurethane, by comparison with thermoplastic polyurethane alone.

film of this invention shows feature of above-mentioned thermoplastic resin composition in effective, it is useful as stretchability film.